


*See English Equivalen P 0350519***PRODUCTION OF GRANULAR SILICONE RUBBER**

**Patent number:** JP63202658  
**Publication date:** 1988-08-22  
**Inventor:** SHIMIZU KOJI; SAITO MASAYUKI; YOSHIDA KEIJI;  
HAMADA MITSUO  
**Applicant:** TORAY SILICONE CO  
**Classification:**  
- **international:** C08J3/16; C08J3/24; C08L83/05; C08L83/06  
- **european:** C08J3/16; C08J3/26  
**Application number:** JP19870035396 19870218  
**Priority number(s):** JP19870035396 19870218

**Also published as:** EP0350519 (A1)

Report a data error here

**Abstract of JP63202658**

**PURPOSE:** To obtain the titled rubber granules having fine and uniform particle diameter and uniform particle shape, in high efficiency, by dispersing a specific silicone rubber composition in water and contacting the dispersion liquid with a liquid or gas having a specific temperature, thereby curing the composition. **CONSTITUTION:** (A) A diorganopolysiloxane having  $\geq 2$  hydroxyl groups bonded to Si in one molecule, (B) an organohydrogen polysiloxane having  $\geq 2$  H atoms bonded to Si in one molecule and (C) a curing catalyst are mixed with each other at  $-60$  to  $+5$  deg.C and the obtained silicone rubber composition is charged into water of  $0$  to  $50$  deg.C and preferably containing a surfactant to obtain an aqueous dispersion containing said composition as a discontinuous phase. The dispersion is made to contact with a liquid (preferably water) or a gas (preferably air) having a temperature higher than that of water (preferably  $\geq 50$  deg.C) to effect the curing of said composition and produce the objective silicone rubber granules.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-202658

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月22日

C 08 L 83/06  
C 08 J 3/16  
3/24  
C 08 L 83/05

LRZ  
CFH

6609-4J  
8115-4F  
8115-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 シリコーンゴム粒状物の製造方法

⑯ 特 願 昭62-35396

⑰ 出 願 昭62(1987)2月18日

|         |            |     |                     |
|---------|------------|-----|---------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 清 水        | 幸 治 | 千葉県市原市青葉台4丁目25番-14  |
| ⑱ 発 明 者 | 斎 藤        | 正 幸 | 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地    |
| ⑱ 発 明 者 | 吉 田        | 啓 二 | 千葉県市原市有秋台西1丁目6番地    |
| ⑱ 発 明 者 | 浜 田        | 光 男 | 千葉県木更津市大久保3丁目5番-17  |
| ⑰ 出 願 人 | トーレ・シリコーン株 | 式会社 | 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号 |

明 細 書

請求の範囲第1項記載の製造方法。

1. 発明の名称

シリコーンゴム粒状物の製造方法

3 液体が水である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

2. 特許請求の範囲

4 気体が空気である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

1 (A) 1分子中にケイ素原子結合ヒドロキシル基を少なくとも2個有するシオルガノポリシロキサンと

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

(B) 1分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと

本発明はシリコーンゴム粒状物の製造方法に関するものである。

[従来の技術]

(C) 硬化触媒と

から成るシリコーンゴム組成物を水の中に分散させ、該組成物が水の中に不連続相として分散した分散液を造り、次いで、該分散液を前記水の温度より高い温度を有する液体もしくは気体に接触させ、前記シリコーンゴム組成物を硬化させることを特徴とするシリコーンゴム粒状物の製造方法。

従来、シリコーンゴム粒状物の製造方法としては、シリコーンゴムをそのままグラインダーにかけて粉碎し粉末化する方法や、未硬化の液状シリコーンゴム組成物そのものをスプレードライヤー等を使用し熱空气中に噴霧し噴霧状態で硬化させる方法が知られている(特開昭59-68333号公報参照)。

[発明が解決しようとする問題点]

ところが、前者の方法は生産性に乏しく、微細な粒子径にすることが難しく、また、こ

2 水が界面活性剤を含有するものである特許

の方法に従って得られたシリコーンゴム粉末の形状は不定形であり、凝集性が強く分散性に乏しい上、潤滑性が小さいという欠点があった。そのため実用的用途を有していない。また、後者の方法は生産性に優れ、真球に近い定形の粒状物にすることが可能であるが、粒子径の揃った微細な粒状物にすることが難しいという欠点があった。

本発明の目的は形状が均一であり、粒子径の揃った微細なシリコーンゴム粒状物を生産性よく製造する方法を提供するにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明者等は長年シリコーンゴム粒状物の製造方法について研究を続けてきた。その結果、熱によって硬化し得る液状シリコーンゴム組成物を特定温度の水の中に分散させ、該組成物が水の中に不連続相として分散した分散液を造り、次いで、該分散液を特定温度の液体中に分散させ、液状シリコーンゴム組成物を硬化させれば、微細な粒子径を有するシ

組成物を硬化させることを特徴とするシリコーンゴム粒状物の製造方法である。

これを説明するに、(A)成分は(B)成分の触媒作用により(B)成分と脱水素反応し硬化してゴム状弾性を呈するための成分である。この(A)成分は1分子中にケイ素原子結合ヒドロキシシル基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサンであり、そのヒドロキシシル基の結合位置は特に限定されないが両末端に存在することが好ましい。ケイ素原子に結合する他の有機基は、非置換もしくは置換の一価の炭化水素基であり、これにはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基などのアリール基；ベンジル基などのアラールキル基；シクロヘキシル基、シクロペンチル基などのシクロアルキル基；あるいはこれらの基の水素原子の一部もしくは全部がフッ素、塩素、臭素などのハロゲンで置換された基、例えば3-クロロプロピル基、3,

リコーンゴム粒状物が得られることを見出し、既にこの方法について提案したが、更に研究した結果、上記方法において特定のシリコーンゴム組成物を使用すれば、更に形状が均一であり、粒子径の揃ったシリコーンゴム粒状物を生産性よく製造し得ることを見出し本発明を為すに至った。

すなわち、本発明は、

(A) 1分子中にケイ素原子結合ヒドロキシシル基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサンと

(B) 1分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンと

(C) 硬化触媒と

から成るシリコーンゴム組成物を水の中に分散させ、該組成物が水の中に不連続相として分散した分散液を造り、次いで、該分散液を前記水の温度より高い温度を有する液体もしくは気体に接触させ、前記シリコーンゴム組

成物を硬化させることを特徴とするシリコーンゴム粒状物の製造方法である。

3. 3-トリフロロプロピル基が挙げられる。この有機基はメチル基、ビニル基、フェニル基が一般的であるが、すべて同一である必要はなく異種の有機基の組み合わせであってもよい。分子構造は実質的に直鎖状であることが好ましく、これは直鎖状またはやや分岐した直鎖状を意味する。また、分子量は特に限定はないが、分子量3000以上がシリコーンゴム粒状物の物理特性に優れるので好ましい。このようなオルガノポリシロキサンの具体例としては、分子鎖両末端がヒドロキシシル基で封鎖されたジメチルポリシロキサン、ジメチルシロキサンとメチルフェニルシロキサンの共重合体、メチルビニルポリシロキサンあるいはジメチルシロキサンとメチルビニルシロキサンの共重合体が挙げられる。これらのオルガノポリシロキサンは、周知の合成方法、例えば、環状オルガノポリシロキサンを開環重合させる方法、アルコキシ基、アシロキシ基等の加水分解可能な基を有する直鎖状ない

し分岐状のオルガノポリシロキサンを加水分解する方法、ジオルガノポリシロキサンの一種もしくは二種以上を加水分解する方法などによって合成される。

例成分は例成分の架橋剤として作用する。この例成分は1分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンであり、その水素原子の結合位置は分子末端でも側鎖にあってもよく、また、その両方に存在してもよい。ケイ素原子に結合する有機基は、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基のようなアルキル基；フェニル基などのアリール基；3,3,3-トリフルオロプロピル基のような置換アルキル基などで例示される一価炭化水素基であるが、脂肪族不飽和炭化水素基は含まない。通常使用される分子形態は直鎖状もしくは環状のものが使用されるが、分岐状、網状を有するものでもよい。また、1種類だけでなく、2種類以上を混合してもよい。

タン酸エステル：カーヘキシルアミン、グアニジンなどのアミン化合物またはそれらの塩酸塩；塩化白金酸、塩化白金酸をアルコールやケトン類に溶解させたもの、塩化白金酸とジケトンとの錯化合物、白金黒、白金を担体に保持させたものなどの白金系化合物を挙げることができる。

例成分の添加量は、上記有機酸金属塩類、チタン酸エステル類、アミン化合物またはそれらの塩酸塩については、例成分100重量部に対して通常0.01~5重量部、好ましくは0.05~2重量部の範囲内であり、白金系化合物については例成分と例成分の合計量100万重量部に対して通常白金金属として0.1~1000重量部、好ましくは1~100重量部の範囲内である。

以上のようなシリコンゴム組成物を水の中に分散させる方法としては、例成分を各々別々に水中に投入し分散させる方法；予め例成分と例成分との混合物を造り、該混合

このオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、25℃における粘度が1~1,000,000センチポイズの範囲内から選ばれるものである。1センチポイズ以下であると揮発性が大きくなりシリコンゴム組成物中での例成分の含有率が不安定になるためであり、一方1,000,000センチポイズを越えると工業的生産性が著しく低下するからである。このオルガノハイドロジエンポリシロキサン1分子中の水素原子の割合は1重量%以下であることが好ましい。

例成分の硬化触媒は例成分と例成分の縮合反応を促進するものであり、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクテン酸錫、ジブチル錫ジオクテート、ラウリン酸錫、スタノオクテン酸第2鉄、オクテン酸鉛、ラウリン酸鉛、オクテン酸亜鉛などの有機酸金属塩；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジブトキシチタンビス（エチルアセトアセテート）などのチ

物を水中に投入し分散させた後、例成分を投入する方法；予め例成分と例成分の混合物を造り、この混合物を水の中に分散させる方法があり、本発明においてはいずれの方法を採用してもよいが、一般には後2者が好ましい。

予め例成分と例成分の混合物を造り、この混合物を水の中に分散させる場合には、シリコンゴム組成物の構成成分を低温度で混合してシリコンゴム組成物を造ることが好ましい。この混合温度は-60℃~5℃の範囲内であり、好ましくは-30℃~0℃の範囲内である。これは温度が-60℃未満になると本発明で使用されるオルガノポリシロキサンがゲル状となり、一方、温度が+5℃を越えると混合中に硬化反応が進行する傾向にあり、いずれも均一な分散液を形成し難くなるからである。この分散液の形成は種々の方法によって行うことができる。1つの方法は、液状シリコンゴム組成物に水を加えて市販のコロイドミルを通過させて分散液を形成させる。

また液状シリコーンゴム組成物の構成成分をホモミキサーに入れて、水を加えて攪拌することによって得られる。

本発明においては、上記シリコーンゴム組成物の分散性を向上させるために界面活性剤を使用することができる。この場合は、シリコーンゴム組成物を界面活性剤を含む温度0℃～25℃の水の中に投入し、乳化してシリコーンゴム組成物のエマルジョンを形成させる。

このエマルジョンの形成は種々の方法によって行うことができる。1つの方法は、シリコーンゴム組成物に界面活性剤および水を加えて市販のホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル等の乳化機を通過させてエマルジョンを形成させる。また、シリコーンゴム組成物の構成成分をホモミキサーに入れ、界面活性剤を投入し混合後、水を加えて攪拌することによって得られる。ここで使用される界面活性剤は、従来公知の水性シリコーンエ

ミューションを形成するに有用な非イオン性またはイオン性界面活性剤または乳化剤であり特に限定されないが、組成成分のケイ素原子結合水素原子と反応したり、その活性を失わせる原子または官能基を有するものは避けた方がよい。界面活性剤の使用量は通常組成成分100重量部に対して2～30重量部の範囲で用いられる。

本発明においては、この工程における温度は0℃～25℃の範囲が好ましい。これは0℃未満になると水が氷結し分散液を形成しない場合があり、25℃を越えるとシリコーンゴム組成物の硬化が進行し、分散液の形成が不安定になり、最終的に得られるシリコーンゴム粒状物の形状が不均一になる傾向が大であるからである。

本発明においてはかくして得られたシリコーンゴム組成物の分散液を該分散液の水の温度より高い温度を有する液体もしくは気体に接触させ、前記シリコーンゴム組成物を硬化

させる。これは、硬化温度が分散液の水の温度より低くなると本発明に使用されるシリコーンゴム組成物の硬化速度が低下し、本発明の目的を達成することができないからである。この液体もしくは気体の温度は50℃以上が好ましい。ここで使用される液体は、上記分散液中のシリコーンゴム組成物を加熱硬化させ得る液体であればよく特に限定されないが、シリコーンゴム組成物の硬化を阻害する液体もしくはシリコーンゴム組成物の良溶媒は避けた方がよい。このような液体の具体例としては、水、流動パラフィン、ワックス類、各種熱媒体に使用される液体化合物、例えばジメチルシリコーン油、フタル酸エステル類が挙げられるが、これらの中でも特に水が熱容量が大であり、取り扱い易いので好ましい。また、ここで使用される気体は、上記分散液中のシリコーンゴム組成物を加熱硬化させ得る気体であればよく特に限定されないが、可燃性のガスは避けた方がよい。このような気

体の具体例としては、空気、窒素ガス、各種不燃性液体ガスが挙げられる。

上記分散液を液体もしくは気体に接触させる方法としては数々の方法があるが、一つの方法は分散液を所定温度に設定した温水を満たした攪拌機付混合機に少量ずつ連続して供給し、これを攪拌しながら連続して接触分散させる方法、また、分散液中に液体を投入し攪拌する方法がある。ここで使用される液体の量は、分散液の総量に対して2倍量以上を使用することが好ましい。また分散液を高温の空气中に噴霧し噴霧状態で硬化させる方法がある。

#### [実施例]

次に実施例により本発明を説明する。実施例中部とあるのは重量部を示し、粘度は25℃における値である。

#### 実施例1

分子鎖両末端がヒドロキシル基で封鎖された粘度2000センチポイズのジメチル

また液状シリコーンゴム組成物の構成成分をホモミキサーに入れて、水を加えて攪拌することによって得られる。

本発明においては、上記シリコーンゴム組成物の分散性を向上させるために界面活性剤を使用することができる。この場合は、シリコーンゴム組成物を界面活性剤を含む温度0℃～25℃の水の中に投入し、乳化してシリコーンゴム組成物のエマルジョンを形成させる。

このエマルジョンの形成は種々の方法によって行うことができる。1つの方法は、シリコーンゴム組成物に界面活性剤および水を加えて市販のホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル等の乳化機を通過させてエマルジョンを形成させる。また、シリコーンゴム組成物の構成成分をホモミキサーに入れ、界面活性剤を投入し混合後、水を加えて攪拌することによって得られる。ここで使用される界面活性剤は、従来公知の水溶性シリコーンエ

させる。これは、硬化温度が分散液の水の温度より低くなると本発明に使用されるシリコーンゴム組成物の硬化速度が低下し、本発明の目的を達成することができないからである。この液体もしくは気体の温度は50℃以上が好ましい。ここで使用される液体は、上記分散液中のシリコーンゴム組成物を加熱硬化させ得る液体であればよく特に限定されないが、シリコーンゴム組成物の硬化を阻害する液体もしくはシリコーンゴム組成物の良溶媒は避けた方がよい。このような液体の具体例としては、水、流動パラフィン、ワックス類、各種熱媒体に使用される液体化合物、例えばジメチルシリコーン油、フタル酸エステル類が挙げられるが、これらの中でも特に水が熱容量が大であり、取り扱い易いので好ましい。また、ここで使用される気体は、上記分散液中のシリコーンゴム組成物を加熱硬化させ得る気体であればよく特に限定されないが、可燃性のガスは避けた方がよい。このような気

マルジョンを形成するに有用な非イオン性またはイオン性界面活性剤または乳化剤であり特に限定されないが、(4)成分のケイ素原子結合水素原子と反応したり、その活性を失わせる原子または官能基を有するものは避けた方がよい。界面活性剤の使用量は通常(4)成分100重量部に対して2～30重量部の範囲で用いられる。

本発明においては、この工程における温度は0℃～25℃の範囲が好ましい。これは0℃未満になると水が氷結し分散液を形成しない場合があり、25℃を越えるとシリコーンゴム組成物の硬化が進行し、分散液の形成が不安定になり、最終的に得られるシリコーンゴム粒状物の形状が不均一になる傾向が大であるからである。

本発明においてはかくして得られたシリコーンゴム組成物の分散液を該分散液の水の温度より高い温度を有する液体もしくは気体に接触させ、前記シリコーンゴム組成物を硬化

体の具体例としては、空気、窒素ガス、各種不燃性液体ガスが挙げられる。

上記分散液を液体もしくは気体に接触させる方法としては数々の方法があるが、一つの方法は分散液を所定温度に設定した温水を流した攪拌機付混合機に少量ずつ連続して供給し、これを攪拌しながら連続して接触分散させる方法、また、分散液中に液体を投入し攪拌する方法がある。ここで使用される液体の量は、分散液の総量に対して2倍量以上を使用することが好ましい。また分散液を高温の空气中に噴霧し噴霧状態で硬化させる方法がある。

#### [実施例]

次に実施例により本発明を説明する。実施例中部とあるのは重量部を示し、粘度は25℃における値である。

#### 実施例1

分子鎖両末端がヒドロキシル基で封鎖された粘度2000センチポイズのジメチル

ポリシロキサン（水酸基含有量0.2重量%）100部に分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された粘度10センチボイズのメチルヒドロジエンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量1.5重量%）3部を加えて混合した（混合物A）。

次に上記と同じジメチルポリシロキサン100部にジブチル錫ジオクトエート1.5部を加えて混合し、上記と同様な混合物を得た（混合物B）。

この混合物Aと混合物Bを各々別の貯蔵タンクに入れて、これらのタンクを-10℃に冷却した。

次に混合物A250部と混合物B250部をスタチックミキサー（特殊機化工業機エレメント20）に送り込み均一に混合した。得られた混合物500部およびイオン交換水500部をコロイドミル（マントンゴーリ社製）に送り込み1400回転/分、

2.0部を加えて混合し、上記と同様な混合物を得た（混合物B）。この混合物Aと混合物Bを各々別々の貯蔵用タンクに入れて、これらのタンクを-10℃に冷却した。次に混合物A250部と混合物B250部をスタチックミキサー（特殊機化工業機エレメント10）に送り込み、均一に混合した。次いで得られた混合物をコロイドミルに送り込み、同時にこれに、イオン交換水2500部と界面活性剤（トリメチルノanolのエチレンオキシド付加物、ユニオンカーバイドコーポレーション製、非イオン界面活性剤タクトールTMN-6）2.5部を送り込み、1400回転/分、間隔0.1mmの条件下で混合し、シリコーンゴム組成物の水分散液を得た。

この分散液を3時間室温にて放置した後、スプレーを使用して温度300℃の空气中に吐出量3ℓ/時間で噴霧し、シリコーンゴム組成物を噴霧状態で硬化させた。得ら

間隔0.1mmの条件下で混合し、シリコーンゴム組成物の水分散液を得、直ちに2000℃の温度80℃の熱水中に投入し攪拌したところ、500gのシリコーンゴム粒状物が得られた。このシリコーンゴム粒状物の形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、90%以上が粒子径100μmの無定形シリコーンゴム粒状物であった。

#### 実施例2

分子鎖両末端がヒドロキシル基で封鎖された粘度100センチボイズのジメチルポリシロキサン（水酸基含有量0.7重量%）100部に分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された粘度10センチボイズのメチルヒドロジエンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量1.5重量%）10部を加えて混合した（混合物A）。

次に上記と同じジメチルポリシロキサン100部にジブチル錫ジオクトエート

れた硬化物をサイクロンとバックフィルターで捕集して480gのシリコーンゴム粒状物を得た。得られたシリコーンゴム粒状物は粒子間の凝集も少なく均一であった。また、その粒子径と形状を測定したところ、70%以上が粒子径3μmの球状のシリコーンゴム粒状物であった。

#### 実施例3

実施例2で得られたシリコーンゴム組成物の水分散液をそのまま100℃のオーブン中で乾燥したところ500gの粉体を得た。この粉体の特性を調べたところ、かさ比重0.19、平均粒子径が5μmのシリコーンゴム粒状物であることが判った。

#### 〔発明の効果〕

本発明では、(A)1分子中にケイ素原子結合ヒドロキシル基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンと(B)1分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノヒドロジエンポリシロキサンと(C)硬化触



媒とから成るシリコーンゴム組成物を水の中に不連続相として分散した分散液を造り、次いで、該分散液を前記水の温度より高い温度を有する液体もしくは気体に接触させ、前記シリコーンゴム組成物を硬化させているので、形状が均一であり、粒子径の揃った微細なシリコーンゴム粒状物を生産性よく製造できるという特徴を有する。

特許出願人 トーレ・シリコーン株式会社

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)